

25.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

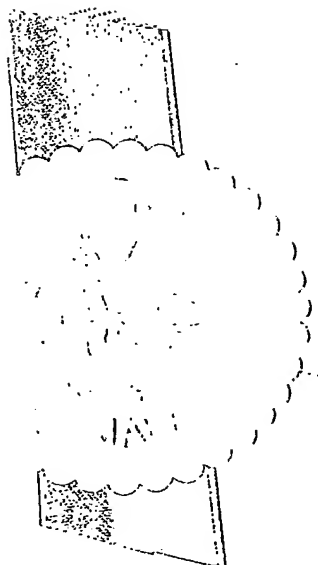
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 9 6 9 9 0  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 6 9 9 0]

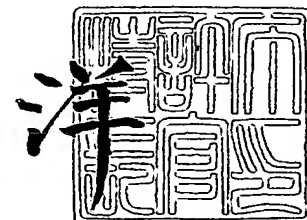
出 願 人  
Applicant(s): T D K 株式会社



2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P05982  
【提出日】 平成15年11月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 4/30311  
H01G 4/30301

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
【氏名】 佐藤 茂樹

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内  
【氏名】 野村 武史

【特許出願人】  
【識別番号】 000003067  
【氏名又は名称】 T D K株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100078031  
【氏名又は名称】 大石 皓一

【選任した代理人】  
【識別番号】 100126468  
【氏名又は名称】 田久保 泰夫

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 074148  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする導電体ペースト。

**【請求項 2】**

前記アクリル系樹脂の分子量が45万以上、90万以下であることを特徴とする請求項1に記載の導電体ペースト。

**【請求項 3】**

前記アクリル系樹脂の酸価が5 mg KOH/g以上、25 mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の導電体ペースト。

**【請求項 4】**

バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 5】**

さらに、電極層の乾燥後に、前記セラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、前記電極層と相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする請求項4に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 6】**

前記電極層の形成に先立って、前記セラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、前記電極層と相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成することを特徴とする請求項4に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 7】**

前記アクリル系樹脂の分子量が45万以上、90万以下であることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 8】**

前記アクリル系樹脂の酸価が5 mg KOH/g以上、25 mg KOH/g以下であることを特徴とする請求項4ないし7のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 9】**

前記ブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることを特徴とする請求項4ないし8のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

**【請求項 10】**

前記ブチラール系樹脂のブチラール化度が64%以上、78%以下であることを特徴とする請求項4ないし9のいずれか1項に記載の積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】積層セラミック電子部品用の導電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層セラミック電子部品の電極層用の導電体ペーストおよび積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものであり、さらに詳細には、積層セラミック電子部品の電極層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる電極層用の導電体ペーストおよび積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、各種電子機器の小型化にともなって、電子機器に実装される電子部品の小型化および高性能化が要求されるようになっており、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品においても、積層数の増加、積層単位の薄層化が強く要求されている。

## 【0003】

積層セラミックコンデンサによって代表される積層セラミック電子部品を製造するには、まず、セラミック粉末と、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などのバインダと、フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、磷酸エステル類などの可塑剤と、トルエン、メチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶媒を混合分散して、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストを調製する。

## 【0004】

次いで、誘電体ペーストを、エクストルージョンコーターやグラビアコーターなどを用いて、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリプロピレン（PP）などによって形成された支持シート上に、塗布し、加熱して、塗膜を乾燥させ、セラミックグリーンシートを作製する。

## 【0005】

さらに、ニッケルなどの導電体粉末とバインダを、ターピオネールなどの溶剤に溶解して、導電体ペーストを調製し、セラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを、スクリーン印刷機などによって、所定のパターンで、印刷し、乾燥させて、電極層を形成する。

## 【0006】

電極層が形成されると、電極層が形成されたセラミックグリーンシートを支持シートから剥離して、セラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを形成し、所望の数の積層体ユニットを積層して、加圧し、得られた積層体を、チップ状に切断して、グリーンチップを作製する。

## 【0007】

最後に、グリーンチップからバインダを除去して、グリーンチップを焼成し、外部電極を形成することによって、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品が製造される。

## 【0008】

電子部品の小型化および高性能化の要請によって、現在では、積層セラミックコンデンサの層間厚さを決定するセラミックグリーンシートの厚さを  $3\mu\text{m}$  あるいは  $2\mu\text{m}$  以下にすることが要求され、300以上のセラミックグリーンシートと電極層を含む積層体ユニットを積層することが要求されている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかしながら、セラミックグリーンシート用のバインダとして、広く用いられているブチラール樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、導電体ペースト用の溶剤として、最も一般的に用いられているターピオネールを溶剤として用いて、調製された内部電極用の導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合には、導電体ペースト中のターピオネールによって、セラミックグリーンシートのバインダが溶解され、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生し、ショート不良の原因になるという問題があった。

#### 【0010】

かかる問題を解決するため、導電体ペーストの溶剤として、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤を用いることが提案されているが、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、導電体ペーストに用いられるバインダ成分も溶解しないため、従来用いられているターピオネールなどの溶剤を、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤によって完全に置換することができず、したがって、導電体ペースト中の溶剤が、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であり、また、ケロシン、デカンなどの炭素水素系溶剤は、ターピオネールに比して、粘度が低いため、導電体ペーストの粘度制御が困難になるという問題もあった。

#### 【0011】

また、特開平5-325633公報、特開平7-21833号公報および特開平7-21832号公報などは、ターピオネールに代えて、ジヒドロターピオネールなどの水素添加ターピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤を用いた導電体ペーストを提案しているが、ジヒドロターピオネールなどの水素添加ターピオネールや、ジヒドロターピオネールアセテートなどのテルペン系溶剤は、依然として、セラミックグリーンシートのバインダであるブチラール樹脂に対して、ある程度の溶解性を有しているため、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合には、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを防止することが困難であるという問題があった。

#### 【0012】

したがって、本発明は、積層セラミック電子部品の電極層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる電極層用の導電体ペーストを提供することを目的とするものである。

#### 【0013】

本発明の別の目的は、積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明者は、本発明のかかる目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、バインダとして、アクリル系樹脂を用い、溶剤として、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\gamma$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\gamma$ -メントン、 $\gamma$ -ペリリルアセテート、 $\gamma$ -カルビルアセテートおよび $\delta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を用いて、導電体ペーストを調製した場合には、所望のように、バインダを溶剤に溶解させることができ、ブチラール系樹脂をバインダとして用いたセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成しても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがなく、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを確実に防止し得ることを見出した。

## 【0015】

したがって、本発明の前記目的は、ブチラル系樹脂をバインダとして含み、ジヒドロターピニルオキシエタノール、ターピニルオキシエタノール、 $\alpha$ -ジヒドロカルベオール、 $\beta$ -シトロネオール、 $\gamma$ -ペリリルアルコールおよびアセトキシメトキシエトキシシクロヘキサノールアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含むことを特徴とする導電体ペーストによって達成される。

## 【0016】

本発明の前記目的はまた、バインダとして、ブチラル系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\gamma$ -メントン、 $\delta$ -ペリリルアセテート、 $\epsilon$ -カルビルアセテートおよび $\zeta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法によって達成される。

## 【0017】

本発明によれば、バインダとして、ブチラル系樹脂を含むきわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることがないから、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを確実に防止することが可能になる。

## 【0018】

本発明の好ましい実施態様においては、前記電極層の形成に先立って、あるいは、前記電極層を形成し、乾燥した後に、さらに、前記セラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\gamma$ -メントン、 $\delta$ -ペリリルアセテート、 $\epsilon$ -カルビルアセテートおよび $\zeta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、前記電極層と相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層が形成される。

## 【0019】

本発明の好ましい実施態様によれば、セラミックグリーンシート上に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層が形成されるから、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

## 【0020】

さらに、電極層を形成するための導電体ペーストおよびスペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれる溶剤として、これまで、用いられて来たターピオネールとケロシンの混合溶剤、ジヒドロターピオネール、ターピオネールなどは、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているアクリル系樹脂を溶解するため、スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれる溶剤が、セラミックグリーンシート中に溶け出して、セラミックグリーンシートを溶解または膨潤させ、スペーサ層の表面にひびや皺が生じ、その結果として、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品にボイドが発生しやすいという問題があるが、本発明の好ましい実施態様によれば、スペーサ層を形成するために用いる誘電体ペーストは、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\gamma$ -メントン、 $\delta$ -ペリリルアセテート、 $\epsilon$ -カルビルアセテートおよび $\zeta$ -ジヒドロカルビ

ルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでおり、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、1-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれているブチラール系樹脂をほとんど溶解しないため、セラミックグリーンシートが溶解または膨潤し、スペーサ層の表面にひびや皺が生じることを確実に防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品にボイドが発生することを確実に防止することが可能になる。

#### 【0021】

本発明において、バインダとして、導電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂およびバインダとして、スペーサ層用の誘電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の分子量は、45万以上、90万以下であることが好ましく、分子量が45万以上、90万以下のアクリル系樹脂を、導電体ペーストのバインダおよびスペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製することができる。

#### 【0022】

本発明において、バインダとして、導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の酸価は5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下であることが好ましく、酸価が5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下アクリル系樹脂を、導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製することができる。

#### 【0023】

本発明において、バインダとして、セラミックグリーンシートに含まれるブチラール系樹脂の重合度が1000以上であることが好ましい。

#### 【0024】

本発明において、バインダとして、セラミックグリーンシートに含まれるブチラール系樹脂のブチラール化度が64%以上、78%以下であることが好ましい。

#### 【0025】

また、きわめて薄いセラミックグリーンシートに、内部電極用の導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合には、導電体ペースト中の溶剤およびスペーサ層用の誘電体ペースト中の溶剤が、セラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解または膨潤させ、その一方で、セラミックグリーンシート中に、導電体ペーストおよび誘電体ペーストが染み込むという不具合があり、短絡不良の原因になるという問題があるため、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成し、乾燥後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着することが望ましいことが、本発明者らの研究によって判明しているが、このように、電極層およびスペーサ層を、別の支持シート上に形成する場合には、電極層およびスペーサ層から、支持シートを剥離しやすくするため、支持シートの表面に、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成することが好ましい。このように、セラミックグリーンシートと同様な組成を有する剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層が、ブチラール樹脂をバインダとして含み、導電体ペーストおよび誘電体ペーストが、ターピオネールを溶剤として含んでいるときは、剥離層に含まれたバインダが、導電体ペーストおよび誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、溶解され、剥離層にピンホールやクラックが発生し、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じるという問題があった。

#### 【0026】

しかしながら、本発明によれば、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを用いて、電極層が形成され、好ましくは、さらに、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層が形成され、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成し、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【発明の効果】

##### 【0027】

本発明によれば、積層セラミック電子部品の電極層に隣接する層に含まれているバインダを溶解することがなく、積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる電極層用の導電体ペーストを提供することが可能になる。

##### 【0028】

また、本発明によれば、積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供することが可能になる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0029】

本発明の好ましい実施態様においては、アクリル系樹脂をバインダとして含む誘電体ペーストが調製され、エクストルージョンコーターやワイヤーバーコーターなどを用いて、長尺状の支持シート上に塗布され、塗膜が形成される。

##### 【0030】

ブチラール系樹脂の重合度は、1000以上であることが好ましく、ブチラール系樹脂のブチラール化度は、64%以上、78%以下であることが好ましい。

##### 【0031】

誘電体ペーストを塗布する支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされる。

##### 【0032】

次いで、塗膜が、たとえば、約50℃ないし約100℃の温度で、約1分ないし約20分にわたって、乾燥され、支持シート上に、セラミックグリーンシートが形成される。

##### 【0033】

乾燥後におけるセラミックグリーンシートの厚さは、3 $\mu$ m以下であることが好ましく、さらに好ましくは、1.5 $\mu$ m以下である。

##### 【0034】

次いで、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシート上に、内部電極用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、電極層が形成される。

##### 【0035】

電極層は、乾燥後において、約0.1 $\mu$ mないし約5 $\mu$ mの厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1 $\mu$ mないし約1.5 $\mu$ mである。



## 【0036】

本実施態様において、導電体ペーストは、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

## 【0037】

リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することが可能になる。

## 【0038】

導電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の分子量は、45万以上、90万以下であることが好ましく、分子量が45万以上、90万以下のアクリル系樹脂を、導電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストを調製することができる。

## 【0039】

また、導電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の酸価は5 mg KOH/g以上、25 mg KOH/g以下であることが好ましく、酸価が5 mg KOH/g以上、25 mg KOH/g以下アクリル系樹脂を、導電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストを調製することができる。

## 【0040】

好ましくは、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストが、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷されて、スペーサ層が形成される。

## 【0041】

このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

## 【0042】

また、上述のように、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートに

ピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することが可能になる。

【0043】

スペーサ層を形成するための誘電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の分子量は、45万以上、90万以下であることが好ましく、分子量が45万以上、90万以下のアクリル系樹脂を、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する誘電体ペーストを調製することができる。

【0044】

また、アクリル系樹脂の酸価は5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下であることが好ましく、酸価が5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下アクリル系樹脂を、スペーサ層用の誘電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する誘電体ペーストを調製することができる。

【0045】

次いで、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が乾燥されて、支持シート上に、セラミックグリーンシートと、電極層あるいは電極層およびスペーサ層が積層された積層体ユニットが作製される。

【0046】

積層セラミックコンデンサを作製するにあたっては、積層体ユニットのセラミックグリーンシートから、支持シートが剥離され、所定のサイズに裁断されて、所定の数の積層体ユニットが、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ユニット上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

【0047】

こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バインダが除去され、さらに、焼成される。

【0048】

次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

【0049】

本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、1-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成するように構成され、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、1-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合においても、導電体ペースト中に含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されることを効果的に防止することができ、したがって、セラミックグリーンシートの厚さがきわめて薄い場合においても、セラミックグリーンシートにピンホールやクラックが発生することを効果的に防止して、積層セラミック電子部品に、ショート不良が生じることを効果的に防止することが可能になる。

【0050】

また、本実施態様によれば、セラミックグリーンシート上に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層が形成されるから、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、アタミネーションの発

生を効果的に防止することが可能になる。

【0051】

さらに、本実施態様によれば、バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、 $\beta$ -カルビルアセテートおよび $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを、電極層と相補的なパターンで、印刷して、スペーサ層を形成するように構成され、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、 $\beta$ -カルビルアセテートおよび $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、きわめて薄いセラミックグリーンシート上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合においても、誘電体ペーストに含まれた溶剤によって、セラミックグリーンシートに含まれているバインダが溶解されて、セラミックグリーンシートが膨潤し、スペーサ層の表面にひびや皸が生じることを確実に防止することができ、したがって、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品にボイドが発生することを確実に防止することが可能になる。

【0052】

本発明の別の好ましい実施態様においては、セラミックグリーンシートを形成するために用いた長尺状の支持シートとは別の第二の支持シートが用意され、長尺状の第二の支持シートの表面に、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料と実質的に同一組成の誘電体材料の粒子と、セラミックグリーンシートに含まれているバインダと同一のバインダを含む誘電体ペーストが、ワイヤーバーコーターなどを用いて、塗布され、乾燥されて、剥離層が形成される。

【0053】

第二の支持シートとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、その表面に、シリコン樹脂、アルキド樹脂などがコーティングされる。

【0054】

剥離層の厚さは、電極層の厚さ以下であることが好ましく、好ましくは、電極層の厚さの約60%以下、さらに好ましくは、電極層の厚さの約30%以下である。

【0055】

剥離層が乾燥された後、剥離層の表面上に、内部電極用の導電体ペーストが、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、所定のパターンで印刷され、乾燥されて、電極層が形成される。

【0056】

電極層は、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約5  $\mu\text{m}$ の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.1  $\mu\text{m}$ ないし約1.5  $\mu\text{m}$ である。

【0057】

本実施態様において、導電体ペーストは、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、 $\beta$ -カルビルアセテートおよび $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含んでいる。

【0058】

リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、 $\beta$ -カルビルアセテートおよび $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する

場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0059】

導電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の分子量は、45万以上、90万以下であることが好ましく、分子量が45万以上、90万以下のアクリル系樹脂を、導電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストを調製することができる。

#### 【0060】

また、導電体ペーストに含まれるアクリル系樹脂の酸価は5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下であることが好ましく、酸価が5mg KOH/g以上、25mg KOH/g以下アクリル系樹脂を、導電体ペーストのバインダとして用いることによって、所望の粘度を有する導電体ペーストを調製することができる。

#### 【0061】

好ましくは、電極層の形成に先立って、あるいは、電極層を形成して、乾燥した後に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストが、第二の支持シートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スクリーン印刷機やグラビア印刷機などを用いて、印刷され、スペーサ層が形成される。

#### 【0062】

このように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層と相補的なパターンで、スペーサ層を形成することによって、電極層の表面と、電極層が形成されていないセラミックグリーンシートの表面との間に、段差が形成されることを防止することができ、それぞれが、セラミックグリーンシートと電極層を含む多数の積層体ユニットを積層体ユニットを積層して、作製された積層セラミックコンデンサなどの積層電子部品が変形を起こすことを効果的に防止することが可能になるとともに、デラミネーションの発生を効果的に防止することが可能になる。

#### 【0063】

また、上述のように、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、I-ジヒドロカルビルアセテート、I-メントン、I-ペリリルアセテート、i-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートにバインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

#### 【0064】

さらに、長尺状の第三の支持シートが用意され、接着剤溶液が、バーコータ、エクストルージョンコータ、リパースコータ、ディップコーター、キスコーターなどによって、第三の支持シートの表面に塗布され、乾燥されて、接着層が形成される。

#### 【0065】

好ましくは、接着剤溶液は、セラミックグリーンシートを形成するための誘電体ペーストに含まれるバインダと同系のバインダと、セラミックグリーンシートに含まれている誘電体材料の粒子と実質的に同一の組成を有し、その粒径が、接着層の厚さ以下の誘電体材料の粒子と、可塑剤と、帯電防止剤と、剥離剤とを含んでいる。

#### 【0066】

接着層は、約0.3  $\mu$ m以下の厚さに形成されることが好ましく、より好ましくは、約0.02  $\mu$ mないし約0.3  $\mu$ m、さらに好ましくは、約0.02  $\mu$ mないし約0.2  $\mu$ mの厚さを有するように形成される。

## 【0067】

こうして、長尺状の第三の支持シート上に形成された接着層は、長尺状の第二の支持シート上に形成された電極層もしくは電極層およびスペーサ層または支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートの表面に接着され、接着後、接着層から第三の支持シートが剥離されて、接着層が転写される。

## 【0068】

接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合には、長尺状の支持シートの表面に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層の表面に接着され、接着後に、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートおよび電極層を含む積層体ユニットが作成される。

## 【0069】

こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

## 【0070】

同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。

## 【0071】

積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレフタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

## 【0072】

その後、第二の支持シートが剥離層から剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。

## 【0073】

次いで、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層の表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットの剥離層に、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットの剥離層から、第二の支持シートが剥離される。

## 【0074】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

## 【0075】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層の表面に接着され、接着後に、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が接着層の表面に転写され、セラミックグリーンシートおよび電極層を含む積層体ユニットが作成される。

## 【0076】

こうして得られた積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に、接着層を転写したのと同様にして、接着層が転写され、その表面に、接着層が転写された積層体ユニットが、所定のサイズに裁断される。

## 【0077】

同様にして、その表面に、接着層が転写された所定の数の積層体ユニットが作製され、所定の数の積層体ユニットが積層されて積層体ブロックが作製される。

## 【0078】

積層体ブロックを作製するにあたっては、まず、積層体ユニットが、ポリエチレンテレ

フタレートなどによって形成された支持体上に、積層体ユニットの表面に転写された接着層が支持体に接するように位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、積層体ユニットが、接着層を介して、支持体上に接着される。

【0079】

その後、支持シートがセラミックグリーンシートから剥離され、支持体上に、積層体ユニットが積層される。

【0080】

次いで、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、表面に形成された接着層が接するように、新たな積層体ユニットが位置決めされ、プレス機などによって、加圧されて、支持体上に積層された積層体ユニットのセラミックグリーンシートに、接着層を介して、新たな積層体ユニットが積層され、その後に、新たな積層体ユニットのセラミックから、支持シートが剥離される。

【0081】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ブロックが作製される。

【0082】

こうして作製された所定の数の積層体ユニットを含む積層体ブロックは、積層セラミックコンデンサの外層上に積層され、さらに、積層体ブロック上に、他方の外層が積層され、得られた積層体が、プレス成形され、所定のサイズに裁断されて、多数のセラミックグリーンチップが作製される。

【0083】

こうして作製されたセラミックグリーンチップは、還元ガス雰囲気下に置かれて、バイндаが除去され、さらに、焼成される。

【0084】

次いで、焼成されたセラミックグリーンチップに、必要な外部電極などが取り付けられて、積層セラミックコンデンサが作製される。

【0085】

本実施態様によれば、第二の支持シート上に形成された電極層が乾燥した後に、接着層を介して、セラミックグリーンシートの表面に接着するように構成されているから、セラミックグリーンシートの表面に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合のように、導電体ペーストがセラミックグリーンシート中に染み込むことがなく、所望のように、セラミックグリーンシートの表面に、電極層を形成することが可能になる。

【0086】

また、本実施態様によれば、アクリル系樹脂をバイндаとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\text{I}$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\text{I}$ -メントン、 $\text{I}$ -ペリリルアセテート、 $\text{i}$ -カルビルアセテートおよび $\text{d}$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを用いて、電極層が形成され、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\text{I}$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\text{I}$ -メントン、 $\text{I}$ -ペリリルアセテート、 $\text{i}$ -カルビルアセテートおよび $\text{d}$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バイндаとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバイндаを含む剥離層を形成し、剥離層上に、導電体ペーストを印刷して、電極層を形成する場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることを効果的に防止することが可能になる。

【0087】

さらに、本実施態様によれば、アクリル系樹脂をバイндаとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\text{I}$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\text{I}$ -メントン、 $\text{I}$ -ペリリルアセテート、 $\text{i}$ -カルビルアセテートおよび $\text{d}$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む誘電体ペーストを用いて、スペーサ層が形成さ

れ、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、1-ジヒドロカルビルアセテート、1-メントン、1-ペリリルアセテート、1-カルビルアセテートおよびd-ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる溶剤は、セラミックグリーンシートに、バインダとして含まれるブチラール系樹脂をほとんど溶解しないから、セラミックグリーンシートと同じバインダを含む剥離層を形成し、剥離層上に、誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成する場合にも、剥離層にピンホールやクラックが発生することを効果的に防止することができ、積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に不具合が生じることが効果を防止することが可能になる。

#### 【0088】

本発明の他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、長尺状の第二の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

#### 【0089】

次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置するセラミックグリーンシート上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層が接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離される。

#### 【0090】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

#### 【0091】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、長尺状の支持シート上に、2つの積層体ユニットが積層される。

#### 【0092】

次いで、2つの積層体ユニットの表面に位置する剥離層上に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、さらに、接着層に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートが接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離される。

#### 【0093】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

#### 【0094】

こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミ



ックコンデンサが作製される。

【0095】

本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

【0096】

本発明のさらに他の実施態様においては、接着層が、電極層あるいは電極層およびスペーサ層の表面に転写された場合に、長尺状の第二の支持シート上に、剥離層、電極層または電極層およびスペーサ層、接着層ならびにセラミックグリーンシートが積層されて、形成された積層体ユニットのセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

【0097】

次いで、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

【0098】

さらに、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層あるいは電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

【0099】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置するセラミックグリーンシートの表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

【0100】

一方、接着層が、セラミックグリーンシートの表面に転写された場合には、長尺状の支持シート上に、セラミックグリーンシート、接着層、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が積層されて、形成された積層体ユニットの剥離層の表面に、接着層が転写された後、積層体ユニットが裁断されることなく、接着層に、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグリーンシートが、接着層の表面に転写される。

【0101】

次いで、接着層の表面に転写されたセラミックグリーンシートの表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、第二の支持シート上に形成された電極層または電極層およびスペーサ層が、接着層に接着され、剥離層から第二の支持シートが剥離されて、電極層あるいは電極層およびスペーサ層ならびに剥離層が、接着層の表面に転写される。

【0102】

さらに、接着層の表面に転写された剥離層の表面に、第三の支持シート上に形成された接着層が転写され、支持シート上に形成されたセラミックグリーンシートが、接着層に接着され、セラミックグリーンシートから支持シートが剥離されて、セラミックグ



ーンシートが、接着層の表面に転写される。

【0103】

同様のプロセスを繰り返して、所定の数の積層体ユニットが積層された積層体ユニットセットが作製され、さらに、積層体ユニットセットの表面に位置する剥離層の表面に、接着層が転写された後、所定のサイズに裁断されて、積層体ブロックが作製される。

【0104】

こうして作製された積層体ブロックを用いて、前記実施態様と同様にして、積層セラミックコンデンサが作製される。

【0105】

本実施態様によれば、長尺状の第二の支持シートあるいは支持シート上に形成された積層体ユニットの表面上に、接着層の転写、電極層または電極層およびスペーサ層ならびに剥離層の転写、接着層の転写ならびにセラミックグリーンシートの転写を繰り返して、積層体ユニットを次々に積層して、所定の数の積層体ユニットを含む積層体ユニットセットを作製し、その後に、積層体ユニットセットを所定のサイズに裁断して、積層体ブロックを作成しているから、所定のサイズに裁断された積層体ユニットを1つずつ、積層して、積層体ブロックを作製する場合に比して、積層体ブロックの製造効率を大幅に向上させることが可能になる。

【0106】

以下、本発明の効果をより明瞭なものとするため、実施例および比較例を掲げる。

【実施例】

【0107】

実施例 1

セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストの調製

1. 48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1.01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

【0108】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、72.3重量部のエチルアルコールと、72.3重量部のプロピルアルコールと、25.8重量部のキシレンと、0.93重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、スラリー中の添加物を粉碎した。

【0109】

スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、11.65gのスラリーと、450gのZrO<sub>2</sub>ビーズ(直径2mm)を、250ccのポリエチレン容器内に充填し、周速45m/分で、ポリエチレン容器を回転させて、16時間にわたって、スラリー中の添加物を粉碎して、添加物スラリーを調製した。

【0110】

粉碎後の添加物のメディアン径は0.1μmであった。

【0111】

次いで、15重量部のポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を、50℃で、42.5重量部のエチルアルコールと42.5重量部のプロピルアルコールに溶解して、有機ビヒクルの15%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、500ccのポリエチレン容器を用いて、20時間にわたって、混合し、誘電体ペーストを調製した。混合にあたって、ポリエチレン容器内に、330.1gのスラリーと、900gのZrO<sub>2</sub>ビーズ(直径2mm)を充填し、周速45m/分で、ポリエチレン容器を回転させた。

【0112】

BaTiO<sub>3</sub> 粉末(堺化学工業株式会社製:商品名「BT-02」:粒径0.2μm)

100重量部

添加物スラリー

11.65重量部

エチルアルコール	35.32 重量部
プロピルアルコール	35.32 重量部
キシレン	16.32 重量部
フタル酸ベンジルブチル (可塑剤)	2.61 重量部
ミネラルスピリット	7.3 重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	2.36 重量部
イミダゾリン系帯電助剤	0.42 重量部
有機ビヒクル	33.74 重量部
メチルエチルケトン	43.81 重量部
2-ブトキシエチルアルコール	43.81 重量部

ポリエチレングリコール系分散剤としては、ポリエチレングリコールを脂肪酸で変性した分散剤 (HLB=5~6) を用いた。

#### 【0113】

##### セラミックグリーンシートの形成

得られた誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、50m/分の塗布速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、塗膜を生成し、80℃に保持された乾燥炉中で、得られた塗膜を乾燥して、1μmの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

#### 【0114】

##### 電極用の導電体ペーストの調製

1.48重量部の(BaCa)SiO<sub>3</sub>と、1.01重量部のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0.72重量部のMgCO<sub>3</sub>と、0.13重量部のMnOと、0.045重量部のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を混合して、添加物粉末を調製した。

#### 【0115】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のリモネンと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉碎機「LMZ0.6」(商品名)を用いて、スラリー中の添加物を粉碎した。

#### 【0116】

スラリー中の添加物の粉碎にあたっては、ZrO<sub>2</sub> ビーズ(直径0.1mm)を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ローターを回転させ、スラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリートankとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉碎した。

#### 【0117】

粉碎後の添加物のメディアン径は0.1μmであった。

#### 【0118】

次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がリモネンに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

#### 【0119】

次いで、8重量部の酸価5mg KOH/gのメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー(共重合比82:18、分子量70万)を、70℃で、92重量部のリモネンに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたり、分散した。分散条件は、ミル中のZrO<sub>2</sub>(直径2.0mm)の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

#### 【0120】

川鉄工業株式会社製のニッケル粉末(粒径0.2μm)	100 重量部
添加物ペースト	1.77 重量部
BaTiO <sub>3</sub> 粉末(堺化学工業株式会社製:粒径0.05μm)	

有機ビヒクル	19.14重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	56.25重量部
フタル酸ジオクチル (可塑剤)	1.19重量部
リモネン	2.25重量部
アセトン	83.96重量部
	56重量部

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、導電体ペーストを得た。導電体ペースト中の導電体材料濃度は47重量%であった。

#### 【0121】

##### 電極層の形成および積層体ユニットの作製

こうして調製した導電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に印刷し、90℃で、5分間わたり、乾燥して、1 $\mu$ mの厚さを有する電極層を形成し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、セラミックグリーンシートと電極層が積層された積層体ユニットを作製した。

#### 【0122】

こうして形成した電極層の表面粗さ(Ra)を、株式会社小阪研究所製「サーフコーダー(SE-30D)」(商品名)を用いて、測定したところ、0.070 $\mu$ mであった。

#### 【0123】

さらに、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

\* スペーサ層とのバランス上、これが必要と考えます。

#### 【0124】

##### セラミックグリーンチップの作製

上述のように、調製した誘電体ペーストを、ダイコータを用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に塗布して、塗膜を形成し、塗膜を乾燥して、10 $\mu$ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

#### 【0125】

こうして作製した10 $\mu$ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを積層して、50 $\mu$ mの厚さを有するカバー層を形成し、さらに、積層体ユニットを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した50枚の積層体ユニットを、カバー層上に積層した。

#### 【0126】

次いで、10 $\mu$ mの厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを、積層された積層体ユニット上に積層して、50 $\mu$ mの厚さを有する下部カバー層と、1 $\mu$ mの厚さを有するセラミックグリーンシートと1 $\mu$ mの厚さを有する電極層を含む50枚の積層体ユニットが積層された100 $\mu$ mの厚さを有する有効層と、50 $\mu$ mの厚さを有する上部カバー層とが積層された積層体を作製した。

#### 【0127】

さらに、こうして得られた積層体を、70℃の温度条件下で、100MPaの圧力を加えて、プレス成形し、ダイシング加工機によって、所定のサイズに裁断し、セラミックグリーンチップを作製した。

#### 【0128】

##### 積層セラミックコンデンササンプルの作製

こうして作製されたセラミックグリーンチップを、空気中において、以下の条件で処理し、バインダを除去した。

#### 【0129】

昇温速度: 50℃/時間

保持温度: 240℃

保持時間: 8時間

バインダを除去した後、セラミックグリーンチップを、露点20℃に制御された窒素ガスと水素ガスの混合ガスの雰囲気下において、以下の条件で処理し、焼成した。混合ガス中の窒素ガスおよび水素ガスの含有量は95容積%および5容積%とした。

【0130】

昇温速度: 300℃/時間

保持温度: 1200℃

保持時間: 2時間

冷却速度: 300℃/時間

さらに、焼成したセラミックグリーンチップに、露点20℃に制御された窒素ガスの雰囲気下において、以下の条件で、アニール処理を施した。

【0131】

昇温速度: 300℃/時間

保持温度: 1000℃

保持時間: 3時間

冷却速度: 300℃/時間

こうして得られた焼結体の端面を、サンドブラストによって研磨した後、In-Ga合金を塗布して、端子電極を形成し、積層セラミックコンデンササンプルを作製した。

【0132】

同様に、合計50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製した。

【0133】

ショート率の測定

こうして作製した50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート不良を検査した。

【0134】

得られた抵抗値が100kΩ以下のものをショート不良とし、ショート不良が認められた積層セラミックコンデンササンプル数を求め、積層セラミックコンデンササンプルの総数に対する割合(%)を算出して、ショート率を測定した。

【0135】

その結果、ショート率は16%であった。

【0136】

実施例2

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様に、実施例1と同様に、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、0.069μmであった。

【0137】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0138】

さらに、実施例1と同様に、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は14%であった。

【0139】

実施例3

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、I-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様に、実施例1と同様に、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、

0.070  $\mu\text{m}$ であった。

【0140】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0141】

さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は18%であった。

【0142】

実施例4

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-メントンを用いた点を除き、実施例1と同様にして、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、0.066  $\mu\text{m}$ であった。

【0143】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0144】

さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

【0145】

実施例5

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-ペリリルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、0.074  $\mu\text{m}$ であった。

【0146】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0147】

さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は16%であった。

【0148】

実施例6

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-カルビルアセテートを用いた点を除き、実施例1と同様にして、実施例1と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、0.076  $\mu\text{m}$ であった。

【0149】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0150】

さらに、実施例1と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は

8%であった。

【0151】

実施例 7

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、d-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、 $0.076\mu\text{m}$ であった。

【0152】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皸が観察された。

【0153】

さらに、実施例 1 と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

【0154】

比較例 1

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、ターピオネールとケロシンの混合溶剤 (混合比 50:50) を用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、 $0.102\mu\text{m}$ であった。

【0155】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皸が観察された。

【0156】

さらに、実施例 1 と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は90%であった。

【0157】

比較例 2

導電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、ターピオネールを用いた点を除き、実施例 1 と同様にして、セラミックグリーンシート上に、電極層を形成し、電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、 $0.112\mu\text{m}$ であった。

【0158】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびと皸が観察された。

【0159】

さらに、実施例 1 と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は88%であった。

【0160】

実施例 1 ないし 7 ならびに比較例 1 および 2 から、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤 (混合比 50:50) を溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合およびバインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリ

ル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、電極層の表面粗さ (Ra) が悪化し、積層体ユニットを積層して作製した積層セラミックコンデンサにボイドが生成されるおそれが高いのに対し、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、リモネンを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-メントンを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ペリリルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、i-カルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合およびバインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、d-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、電極層の表面粗さ (Ra) が改善されることが判明した。

#### 【0161】

また、実施例 1 ないし 7 ならびに比較例 1 および 2 から、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤 (混合比 50:50) を溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50 枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合およびバインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50 枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、積層セラミックコンデンサのショート率が著しく高くなるのに対して、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラール化度 69%) を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量 70 万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、リモネンを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50 枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール (重合度 1450、ブチラ



【0 1 6 2】

【0 1 6 3】

## セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストの調製

【0164】

実施例 1 と同様にして、セラミックグリーンシート用の誘電体ペーストをポリエチレン



テレフタレートフィルム上に塗布して、 $1\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートを形成した。

#### 【0165】

##### スぺーサ層用の誘電体ペーストの調製

1. 48重量部の $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$ と、1.01重量部の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0.72重量部の $\text{MgCO}_3$ と、0.13重量部の $\text{MnO}$ と、0.045重量部の $\text{V}_2\text{O}_5$ を混合して、添加物粉末を調製した。

#### 【0166】

こうして調製した添加物粉末100重量部に対して、150重量部のアセトンと、104.3重量部のリモネンと、1.5重量部のポリエチレングリコール系分散剤を混合して、スラリーを調製し、アシザワ・ファインテック株式会社製粉砕機「LMZ0.6」（商品名）を用いて、スラリー中の添加物を粉砕した。

#### 【0167】

スラリー中の添加物の粉砕にあたっては、 $\text{ZrO}_2$ ビーズ（直径0.1mm）を、ベッセル内に、ベッセル容量に対して、80%になるように充填し、周速14m/分で、ローターを回転させ、スラリーを、全スラリーがベッセルに滞留する時間が5分になるまで、ベッセルとスラリートankとの間を循環させて、スラリー中の添加物を粉砕した。

#### 【0168】

粉砕後の添加物のメディアン径は $0.1\mu\text{m}$ であった。

#### 【0169】

次いで、エバポレータを用いて、アセトンを蒸発させて、スラリーから除去し、添加物がリモネンに分散された添加物ペーストを調製した。添加物ペースト中の不揮発成分濃度は49.3重量%であった。

#### 【0170】

次いで、8重量部の酸価 $5\text{mg KOH/g}$ のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー（共重合比82:18、分子量70万）を、 $70^\circ\text{C}$ で、92重量部のリモネンに溶解して、有機ビヒクルの8%溶液を調製し、さらに、以下の組成を有するスラリーを、ボールミルを用いて、16時間わたって、分散した。分散条件は、ミル中の $\text{ZrO}_2$ （直径2.0mm）の充填量を30容積%、ミル中のスラリー量を60容積%とし、ボールミルの周速は45m/分とした。

#### 【0171】

添加物ペースト	8.87重量部
$\text{BaTiO}_3$ 粉末（堺化学工業株式会社製：商品名「BT-02」）	: 粒径 $0.2\mu\text{m}$
	95.70重量部
有機ビヒクル	104.36重量部
ポリエチレングリコール系分散剤	1.0重量部
フタル酸ジオクチル（可塑剤）	2.61重量部
イミダゾリン系界面活性剤	0.4重量部
アセトン	57.20重量部

次いで、エバポレータおよび加熱機構を備えた攪拌装置を用いて、こうして得られたスラリーから、アセトンを蒸発させて、混合物から除去し、誘電体ペーストを得た。

#### 【0172】

##### 電極層用の導電体ペーストの調製

実施例1と同様にして、電極層用の導電体ペーストを調製した。

#### 【0173】

##### スぺーサ層の形成

こうして調製した誘電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、所定のパターンで、セラミックグリーンシート上に、所定のパターンで、印刷し、 $90^\circ\text{C}$ で、5分間にわたって、乾燥させ、セラミックグリーンシート上に、スぺーサ層を形成した。

#### 【0174】

次いで、株式会社小阪研究所製「サーフコーダー (SE-30D)」(商品名)を用いて、スペーサ層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、 $0.070\mu\text{m}$ であった。

【0175】

さらに、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、スペーサ層の表面を観察したところ、スペーサ層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0176】

電極層の形成および積層体ユニットの作製

さらに、導電体ペーストを、スクリーン印刷機を用いて、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層と相補的なパターンで、印刷し、 $90^{\circ}\text{C}$ で、5分間わたり、乾燥して、 $1\mu\text{m}$ の厚さを有する電極層を形成し、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、セラミックグリーンシートと電極層が積層された積層体ユニットを作製した。

【0177】

こうして形成した電極層の表面粗さ (Ra) を、株式会社小阪研究所製「サーフコーダー (SE-30D)」(商品名)を用いて、測定したところ、 $0.070\mu\text{m}$ であった。

【0178】

さらに、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層の表面を観察したところ、電極層の表面に、ひびや皺は観察されなかった。

【0179】

セラミックグリーンチップの作製

実施例1と同様にして、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、誘電体ペーストを塗布して、 $10\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートを作製した。

【0180】

こうして作製した $10\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを積層して、 $50\mu\text{m}$ の厚さを有するカバー層を形成し、さらに、積層体ユニットを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した50枚の積層体ユニットを、カバー層上に積層した。

【0181】

次いで、 $10\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシートを、ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥離して、裁断し、裁断した5枚のセラミックグリーンシートを、積層された積層体ユニット上に積層して、 $50\mu\text{m}$ の厚さを有する下部カバー層と、 $1\mu\text{m}$ の厚さを有するセラミックグリーンシート、 $1\mu\text{m}$ の厚さを有する電極層および $1\mu\text{m}$ の厚さを有するスペーサ層を含む50枚の積層体ユニットが積層された $100\mu\text{m}$ の厚さを有する有効層と、 $50\mu\text{m}$ の厚さを有する上部カバー層が積層された積層体を作製した。

【0182】

次いで、こうして得られた積層体を、 $70^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で、 $100\text{MPa}$ の圧力を加えて、プレス成形し、ダイシング加工機によって、所定のサイズに裁断し、セラミックグリーンチップを作製した。

【0183】

積層セラミックコンデンササンプルの作製

こうして作製されたセラミックグリーンチップを用いて、実施例1と同様にして、積層セラミックコンデンササンプルを作製した。

【0184】

同様に、合計50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製した。

【0185】

ショート率の測定

実施例1と同様にして、こうして作製した50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定した。

【0186】

その結果、ショート率は16%であった。

【0187】

実施例9

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ(Ra)および電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、0.069  $\mu$ mおよび0.069  $\mu$ mであった。

【0188】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0189】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は14%であった。

【0190】

実施例10

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ(Ra)および電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、0.070  $\mu$ mおよび0.070  $\mu$ mであった。

【0191】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0192】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は18%であった。

【0193】

実施例11

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-メントンを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ(Ra)および電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、0.066  $\mu$ mおよび0.066  $\mu$ mであった。

【0194】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皸は観察されなかった。

【0195】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

【0196】

実施例12

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、1-ペリリルアセテートを用いた点を除き、実施例8と同様に

して、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ (Ra) および電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、それぞれ、 $0.074\text{ }\mu\text{m}$  および  $0.074\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0197】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

【0198】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は16%であった。

【0199】

実施例13

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、i-カルビルアセテートを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ (Ra) および電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、それぞれ、 $0.076\text{ }\mu\text{m}$  および  $0.076\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0200】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

【0201】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は8%であった。

【0202】

実施例14

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、d-ジヒドロカルビルアセテートを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ (Ra) および電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、それぞれ、 $0.076\text{ }\mu\text{m}$  および  $0.076\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0203】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、ひびや皺は観察されなかった。

【0204】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は10%であった。

【0205】

比較例3

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、ターピオネールとケロシンの混合溶剤 (混合比50:50) を用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ (Ra) および電極層の表面粗さ (Ra) を測定したところ、それぞれ、 $0.102\text{ }\mu\text{m}$  および  $0.102\text{ }\mu\text{m}$  であった。

【0206】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観

察したところ、電極層およびスペーサ層の表面、ひびと皸が観察された。

【0207】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は90%であった。

【0208】

比較例4

電極層用の導電体ペーストおよびスペーサ層用の誘電体ペーストを調製する際の溶剤として、リモネンに代えて、ターピオネールを用いた点を除き、実施例8と同様にして、セラミックグリーンシート上に、スペーサ層および電極層を形成し、スペーサ層の表面粗さ(Ra)および電極層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、それぞれ、 $0.112\mu\text{m}$ および $0.112\mu\text{m}$ であった。

【0209】

また、金属顕微鏡を用いて、400倍に拡大して、電極層およびスペーサ層の表面を観察したところ、電極層およびスペーサ層の表面、ひびと皸が観察された。

【0210】

さらに、実施例8と同様にして、50個の積層セラミックコンデンササンプルを作製し、50個の積層セラミックコンデンササンプルの抵抗値を、マルチメータによって、測定して、積層セラミックコンデンササンプルのショート率を測定したところ、ショート率は88%であった。

【0211】

実施例8ないし14ならびに比較例3および4から、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比50:50)を溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤(混合比50:50)を溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合およびバインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、電極層の表面粗さ(Ra)が悪化し、積層体ユニットを積層して作製した積層セラミックコンデンサにボイドが生成されるおそれが高いのに対し、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、リモネンを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、リモネンを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、 $\alpha$ -ターピニルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール(重合度1450、ブチラール化度69%)を含む誘電体ペーストを用いて形

成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-メントンを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-メントンを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ペリリルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、I-ペリリルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、i-カルビルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、i-カルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合ならびにバインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、d-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む誘電体ペーストを印刷して、スペーサ層を形成し、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、d-ジヒドロカルビルアセテートを溶剤として含む導電体ペーストを印刷して、電極層を形成した場合には、電極層の表面粗さ（Ra）が改善されることが判明した。

#### 【0212】

また、実施例8ないし14ならびに比較例3および4から、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールとケロシンの混合溶剤（混合比50:50）を溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合ならびにバインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、ターピオネールを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合には、積層セラミックコンデンサのショート率が著しく高くなるのに対して、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万のメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマーをバインダとして含み、リモネンを溶剤として含む誘電体ペーストおよび導電体ペーストを印刷して、積層体ユニットを作製し、50枚の積層体ユニットを積層して、積層セラミックコンデンサを作製した場合、バインダとして、ポリビニルブチラール（重合度1450、ブチラール化度69%）を含む誘電体ペーストを用いて形成したセラミックグリーンシート上に、分子量70万の

【0 2 1 3】

【0214】

出証特 2004-3119849

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 積層セラミック電子部品に、ショート不良が発生することを確実に防止することができる積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法を提供する。

【解決手段】 バインダとして、ブチラール系樹脂を含むセラミックグリーンシート上に、アクリル系樹脂をバインダとして含み、リモネン、 $\alpha$ -ターピニルアセテート、 $\beta$ -ジヒドロカルビルアセテート、 $\gamma$ -メントン、 $\gamma$ -ペリリルアセテート、 $\delta$ -カルビルアセテートおよび $\delta$ -ジヒドロカルビルアセテートよりなる群から選ばれる少なくとも一種の溶剤を含む導電体ペーストを、所定のパターンで、印刷して、電極層を形成することを特徴とする積層セラミック電子部品用の積層体ユニットの製造方法。

【選択図】 なし



特願 2003-396990

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更新月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

2003年 6月27日  
名称変更  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
TDK株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017397

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-396990  
Filing date: 27 November 2003 (27.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse